

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-076917
 (43)Date of publication of application : 23.03.2001

(51)Int.CI.

H01F 1/06
 B22F 1/00
 C22C 38/00
 H01F 1/053

(21)Application number : 11-252829

(71)Applicant : AICHI STEEL WORKS LTD

(22)Date of filing : 07.09.1999

(72)Inventor : MOTOKURA YOSHINOBU
MISHIMA CHISATO

(30)Priority

Priority number : 11181423 Priority date : 28.06.1999 Priority country : JP

(54) MANUFACTURE OF ANISOTROPIC RARE-EARTH MAGNET POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacture, in which anisotropic rare-earth magnet powder having high making-anisotropic rate and magnetic coercive force is industrially producible.

SOLUTION: A method for manufacturing anisotropic rare-earth magnet powder contains a low-temperature hydrogenating process, in which raw material alloy is made to contain hydrogen required for three-phase decomposing reaction, a high-temperature hydrogenating process in which the forward construction transformation reaction is progressed quietly to obtain three-phase decomposed construction and further crystal orientation of a R2Fe14B phase of mother alloy is transferred to a Fe2B phase, and a dehydrogenating process, in which the reaction is progressed with hydrogen pressure as high as possible to progress a reverse construction transformation reaction quietly to make the crystal orientation of a fine recombined R2Fe14BHx phase uniform with the crystal orientation of the Fe2B phase as a nucleus. In this manufacturing method, a recrystallized construction after hydrogen-treatment is made fine and uniform, and high making-anisotropic rate and magnetic coercive force are obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.03.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3250551

[Date of registration] 16.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-06640

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 26.04.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-76917

(P2001-76917A)

(43)公開日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(51)Int.Cl.
H 01 F 1/06
B 22 F 1/00

C 22 C 38/00
H 01 F 1/053

識別記号

F I
H 01 F 1/06
B 22 F 1/00

C 22 C 38/00
H 01 F 1/04

テ-マコ-ト(参考)
A 4 K 0 1 8
Y 5 E 0 4 0
D
3 0 3 D
H

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平11-252829
(22)出願日 平成11年9月7日(1999.9.7)
(31)優先権主張番号 特願平11-181423
(32)優先日 平成11年6月28日(1999.6.28)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000116855
愛知製鋼株式会社
愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地
(72)発明者 本蔵 義信
愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製
鋼株式会社内
(72)発明者 三嶋 千里
愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製
鋼株式会社内
(74)代理人 100081776
弁理士 大川 宏
F ターム(参考) 4K018 BA18 BB06 BC01 BD01
5E040 AA04 AA19 CA01 HB11 HB17
NN01 NN06 NN17 NN18

(54)【発明の名称】 異方性希土類磁石粉末の製造方法

(57)【要約】

【課題】 高い異方化率および保磁力を有する異方性希
土類磁石粉末の工業生産可能な製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の異方性希土類磁石粉末の製造方
法は、原料合金に三相分解反応に必要な水素を内蔵させ
ておく低温水素化工程と、順組織変態反応を穢やかに進
行させ、三相分解組織を得ると同時に、母合金のR, F
e₁₄, B相の結晶方位をF e₁₄ B相に転写させる高温水素
化工程と、可及的に高い水素圧力で反応を進行させて逆
組織変態反応を穢やかに進め、F e₁₄ B相の結晶方位を
核として微細再結合R, F e₁₄, B H_x相の結晶方位を揃える
脱水素化工程と、を有することを特徴とする。本発明
の異方性希土類磁石粉末の製造方法は、水素処理後の再
結晶組織を微細化・均一化することが可能になり高い異
方化率、及び保磁力が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 希土類元素（以下、Rと略記する）とホウ素（B）と鉄（Fe）とを主成分とし、不可避の不純物元素を含むRFeB系合金を水素ガス雰囲気下で保持し、該原料合金と水素を600°C以下の温度で反応させて水素化合物（ $R_xFe_{1-x}BH_x$ ；xは水素量を表す）とする低温水素化工程と、

得られた該水素化合物を水素ガス雰囲気下で組織変態温度に加熱し、該水素化合物を順組織変態を進行させることによって、 α Fe相、RH相、Fe、B相の三相分解組織を得ると同時に、元の原料合金である $R_xFe_{1-x}BH_x$ の結晶方位をFe、B相の結晶方位に転写させて揃えることを特徴とする高温水素化工程と、

水素を該三相分解組織の一部であるRH相から除去してFe、B相の結晶方位を多結晶再結合 $R_xFe_{1-x}BH_x$ （水素化合物）の結晶方位に転写させて揃えることを特徴とする逆組織変態を生じさせる脱水素化工程と、を有することを特徴とする異方性希土類磁石粉末の製造方法。

【請求項2】 前記高温水素化工程は、予め前記組織変態温度に加熱された反応装置中に前記水素化合物を投入することにより実施する請求項1記載の異方性希土類磁石粉末の製造方法。

【請求項3】 前記高温水素化工程の水素ガス圧は、0.2～0.6atmの範囲内であり、前記組織変態温度は760～860°Cである請求項1記載の異方性希土類磁石粉末の製造方法。

【請求項4】 前記脱水素化工程は、0.1～0.001atmの水素雰囲気下で相対反応速度を制御しながら脱水素を行い、結晶方位が元の $R_xFe_{1-x}BH_x$ 合金の結晶方位に揃った多結晶再結合 $R_xFe_{1-x}BH_x$ 組織を得る第一排気工程と、

その後 10^{-1} torr以下になるまで水素化合物中の水素を強制的に除去する第二排気工程と、からなる請求項1記載の異方性希土類磁石粉末の製造方法。

【請求項5】 前記高温水素化工程の前記水素ガス圧及び前記組織変態温度は、前記順組織変態の相対反応速度が0.05～0.80となる水素ガス圧及び温度である請求項1記載の異方性希土類磁石粉末の製造方法。ここで、反応速度Vは一般に、

$V = V_0 \cdot ((P_{H_2}/P_0) - 1) \exp(-E_a/RT)$ で定義される。V₀は頻度因子、P_{H₂}は水素ガス圧力、P₀は平衡圧力、E_aは活性化ボテンシャル、Rは気体常数、Tは絶対温度そこで、830°C、水素圧力1atmの時の反応速度を1として、相対反応速度を定義した。

【請求項6】 前記脱水素化工程の前記水素ガス圧及び前記組織変態温度は、前記逆組織変態の相対反応速度が0.10～0.95となる水素ガス圧及び温度である請求項1記載の異方性希土類磁石粉末の製造方法。こ

で、相対反応速度は830°C、0.0001atmを1として相対反応速度を定義した。

【請求項7】 前記RFeB系合金は、11～15at%のRと、5.5～8.0at%のBと、不可避な不純物とを含み、残りがFeからなる請求項1記載の異方性希土類磁石粉末の製造方法。

【請求項8】 請求項7記載のRFeB系合金に、0.01～1.0at%のGa、0.01～0.6at%のNbのうち、1種または2種含有する合金からなる、請求項1記載の異方性希土類磁石粉末の製造方法。

【請求項9】 請求項7記載または請求項8記載のRFeB系合金に、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Ge、Zr、Mo、In、Sn、Hf、Ta、W、Pbのうち1種または2種以上の合計が0.001～5.0at%を含有するからなる請求項1記載の異方性希土類磁石粉末の製造方法。

【請求項10】 請求項7記載または請求項8記載のRFeB系合金に、Coを0.001～20at%を含有する請求項1記載の異方性希土類磁石粉末の製造方法。

【請求項11】 希土類元素（以下、Rと略記する）とホウ素（B）と鉄（Fe）とを主成分とし、不可避の不純物元素を含むRFeB系合金を水素ガス雰囲気下で保持し、該原料合金と水素を600°C以下の温度で反応させて水素化合物（ $R_xFe_{1-x}BH_x$ ；xは水素量を表す）とする低温水素化工程と、

得られた該水素化合物を水素ガス雰囲気下で組織変態温度に加熱し、該水素化合物を相対反応速度が0.05～0.80の条件下で制御しながら順組織変態を進行させることによって、 α Fe相、RH相、Fe、B相の三相分解組織を得ると同時に、元の原料合金である $R_xFe_{1-x}BH_x$ の結晶方位をFe、B相の結晶方位に転写させて揃えることを特徴とする高温水素化工程と、

相対反応速度が0.10～0.95の条件下で制御しながら水素を該三相分解組織の一部であるRH相から除去してFe、B相の結晶方位を多結晶再結合 $R_xFe_{1-x}BH_x$ （水素化合物）の結晶方位に転写させて揃えることを特徴とする逆組織変態を生じさせる脱水素化工程と、を有することを特徴とする異方性希土類磁石粉末の製造方法。

40 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、異方性希土類磁石粉末の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 希土類元素（以下、Rと略記する）とホウ素（B）と鉄（Fe）とを主成分とするRFeB系合金からなる希土類磁石は、残留磁束密度（Br）や保磁力（iHc）などの磁気特性に優れているため、従来から広く利用されている。

50 【0003】 磁気特性に優れた希土類磁石粉末は、たと

えば、750～950°Cに加熱しつつ希土類磁石原料に水素を吸収させる順組織変態を生じさる高温水素処理工程の後に、吸収した水素を放出させて逆組織変態を生じさせる脱水素化工程を施すことにより製造できる。

【0004】磁気特性は、 B_r と iHc 、および両者の積に比例する最大エネルギー積($(BH)_{max}$)により評価される。 iHc は主に結晶粒の大きさに依存し、結晶粒が微細化されることで大きくなる。また、 B_r は結晶方位に依存し、結晶方位を整列化させることで結晶*

$$B_r/B_s \geq 0.8$$

$$0.6 \leq B_r/B_s < 0.8$$

$$0.5 \leq B_r/B_s < 0.6$$

に分類される。

【0006】また、 iHc は、一般的な実用磁石としては9kOe以上が望まれている。

【0007】磁気特性の向上を目的とした希土類磁石粉末の製造方法については、以下の技術が開示されている。

【0008】特公平7-110965号に記載の製造方法は、まず、RFEB系合金を溶製により製造した後に粉碎し、得られた合金粉末を用いて圧粉体および焼結体を製造する。つづいて、この焼結体に水素を吸収させた後に、600°C～1000°Cに加熱する。この加熱昇温中に吸収されている内蔵水素とNdFeBが反応して三相に分解(順組織変態)する。同時に脱水素も進行していき最終的には再結合組織を得る製造方法である。

【0009】しかしながら、特公平7-110965号の製造方法は、部分的にのみ三相分解後再結合した微細なNdFeB組織が得られるだけで、そのため上記母材の粗大なNdFeB組織と混在するような不均一な組織となる。組織が不均一のため保磁力が減少し、磁石粉末としては不十分であった。さらに、異方化率が0.75であり、異方性が不十分であった。

【0010】また、特公平7-68561号の製造方法は、RFEB系合金を作製した後に、10torr以上の水素ガス雰囲気下で500～1000°Cで保持することで順組織変態を生じさせる高温水素処理を行った後に、 1×10^{-1} torr以下の真空雰囲気で500～1000°Cに保持することで水素を除去して逆変態組織を生じさせる脱水素化処理を施す製造方法である。

【0011】この特公平7-68561号の製造方法は、原料合金を順組織変態および逆組織変態させて微細再結晶組織を得て高い保磁力を得る製造方法である。しかしながら、この製造方法は、異方化率が0.67と低く、等方性磁石粉末しか得ることができなかつた。このことは、単に順変態、逆変態を原料合金に施しただけでは、結晶方位が崩った高い異方化率を得ることが出来ないことを示している。

【0012】引き続き異方化率の向上を目標に、希土類磁石粉末の合金組成および製造方法の改善が試みられて

* 方位が所定の一方向にそろえられることで異方性を高めることができ、かつ B_r が大きくなる。この結果、高い $(BH)_{max}$ が得られる。

【0005】ここで、異方性とは、以下のように数値定義できる。すなわち、異方性は、異方化率 B_r/B_s (B_s は、一律に16kGとする)で定義され、 B_r/B_s の値が1.0の時に完全な異方性を意味し、0.50の時に理想的な等方性を意味する。さらに、 B_r/B_s の値により

： 異方性磁石粉末領域

： 異方性が不十分な領域

： 等方性磁石粉末領域

きた。

【0013】また、特開平3-129703号および特開平4-133407号には、RFEB系合金にCoを添加し、さらにGa、Zr、Ti、V等の微量元素を添加した組成の合金に、水素処理を施すことでの異方化率は最大で0.75となることが開示されている。しかしながら、これらの方法は、高価なCoを多量に添加するため高コストになる問題を有している。

【0014】特開平3-129702号、および特開平4-133406号には、RFEB系合金にCoを添加していない組成の合金に水素処理を施すことでの異方性が向上することが開示されている。しかしながら、異方化率が最大で0.68と不十分であった。

【0015】特開平3-146608号および特開平4-17604号には、RFEB系及びRFECOB系合金を蓄熱材と共に反応室に入れて、水素反応時の発熱・吸熱問題に起因する異方化率の低下を防止する水素処理方法が開示されている。しかしながら、これらの処理方法を用いても、異方化率は最大で0.69と不十分であった。

【0016】特開平5-163509号には、RFEB系及びRFECOB系合金を均質化処理したインゴットを均一粒度に粉碎することで、水素反応時の発熱・吸熱問題に起因する異方化率の低下を防止する水素処理方法が開示されている。しかしながら、この処理方法を用いても、異方化率は最大で0.74と不十分であった。

【0017】特開平5-163510号には、RFEB系及びRFECOB系合金を真空管状炉内に挿入して水素処理を行うことで、水素反応時の発熱・吸熱問題に起因する異方化率の低下を防止する水素処理方法が開示されている。しかしながら、この処理方法を用いても、異方化率は最大で0.74と不十分であった。

【0018】特開平6-302412号には、RFEB系及びRFECOB系合金と水素ガスとの反応時に水素雰囲気中の水素の圧力を上下に変動させることで、発熱・吸熱問題に起因する異方化率の低下を防止する水素処理方法が開示されている。しかしながら、この処理方法を用いても、異方化率は最大で0.76と不十分であつ

た。

【0019】特開平8-288113号には、RFeB系及びRFeCoB系合金に水素処理を施した後に冷却した合金原料を、500°C未満、水素圧力1~760torrの水素雰囲気で”低温水素吸蔵処理”を施し、引き続いて500~1000°Cの範囲で脱水素処理（最終脱水素処理）を行い、R-rich相、B-rich相等の析出相を粉碎しやすくし、かつNd₂Fe₁₄B相の粒内破壊や歪みを抑制する水素処理方法が開示されている。この処理方法によって最大で0.84の異方化率が得られることが開示されている。しかしながら、この処理方法では、水素処理後に再度低温水素吸蔵及び最終脱水素を行うため、従来の水素処理法より1バッチあたりの時間がかかり、工業的な規模で生産するのは難しかった。

【0020】特開平10-041113号には、RFeCoB系合金を用いて第一水素吸蔵の途中でAr雰囲気に切り替え急冷し、再度水素雰囲気及び真空雰囲気で加熱し（急冷再加熱処理）、水素導入後第二水素吸蔵を施して脱水素を行うことによって、R(FeCoM)相を形成することを可能にする水素処理方法が開示されている。しかしながら、この方法では、異方化率は最大で0.69であり不十分であった。

【0021】特開平10-259459号には、原料合金となるRFeCo(Ni)B系合金の組織、特に粒界析出相の影響及び水素処理後の冷却速度の影響が開示されている。この方法によって異方化率が最大で0.8となることが開示されている。しかしながら、この方法は、使用する原料合金の組織を複雑に制御する必要があるため通常の溶解技術では困難である。

【0022】特開平10-256014号には、RFeB系及びRFeCoB系合金にMgを微量添加した組成に水素処理を施すことにより、磁気異方性が向上することが開示されており、異方化率は最大で0.85が得られている。しかしながら、Mgは融点が650°C、沸点が1120°Cときわめて低いため、0.1at%以下に制御するのは非常に困難である。

【0023】特開平6-128610号、特開平7-54003号、特開平7-76708号、特開平7-76754号、特開平7-278615号、特開平9-165601号には、RFeB系及びRFeCoB系合金の粗粉碎粉を真空中で750°C以上の温度にまで昇温した後、反応炉内に10Pa~1000kPaの水素ガスを導入して750~900°Cで加熱保持し、三相分解組織と再結晶時の結晶方位を決める核としての未変態Nd₂Fe₁₄B相を残存させた後、H₂分圧、不活性ガス雰囲気または、真空排気で700~900°Cで脱水素する処理方法が開示されている。この方法で、異方化率は最大0.83が得られている。しかしながら、この水素処理方法は未変態Nd₂Fe₁₄Bを適量残存させるための過

度現象を利用するため、工業生産は非常に困難である。事実、これらの方法での量産化は、なされていない。

【0024】これら異方化率を改善する研究はまとめてJournal of Alloys and Compounds 231 (1995) 51の論文に要約されている。そこでは、HDDR（水素処理法：hydrogenation-decomposition-desorption-recombination）法は、

10 1) R, Fe₁₄Bの微細再結合組織が得られること。

【0025】2) RFeB三元系組成では等方性磁石粉末が得られること。

【0026】3) 異方化のメカニズムは不明であるが、異方性磁石粉末を得るためには、合金組成としてCoの添加が必須であること。のようにまとめられている。この見解が、本分野の定説となっている。

【0027】最大の問題は、異方性を得るために、高価なCoを多量に添加させざるをえないことである。

【0028】

20 【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実状に鑑みてなされたものである。つまり、高価なCoを必ずしも添加せずに高い異方化率および保磁力を有する異方性希土類磁石粉末の工業生産可能な製造方法を提供することを課題とする。

【0029】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためには本発明者等は異方性希土類磁石粉末の製造方法において、再結合RFeB組織の異方化率の向上および組織の結晶粒微細化を行う方法について検討を重ねた結果、高

30 温水素処理工程の出発原料としてRFeB系原料合金を水素ガス雰囲気下で保持し、原料合金と水素を600°C以下の温度で反応させて水素化合物（R₂Fe₁₄BH_x）とする低温水素化工程、この工程で三相分解反応に必要な水素を内蔵させておく、次に、得られた水素化合物を低温水素化工程における水素ガス圧より低圧の水素ガス雰囲気下で組織変態温度に加熱し、順組織変態反応を穏やかに進行させ、三相分解組織（RH_{1-x}相、Fe相、Fe₁₄B相）を得ると同時に、母合金のR₂Fe₁₄B相の結晶方位をFe₁₄B相に転写させ（図1に、結晶方位の転写を模式図で示した。母合金（正方晶）の結晶方位（矢印）と順変態によって三相分解されたFe₁₄B相（正方晶）の結晶方位（矢印）が同方向になる）る高温水素化工程、この工程で三相分解に伴って消費される内蔵水素を外部の低圧下の水素で補い、反応をゆっくりと進めることができになり、結晶方位を保ったまま三相分解反応を生じる。その後脱水素を行い再結合反応を進めるが、この際に可及的に高い水素圧力で反応を進行させて逆組織変態反応を穏やかに進め、Fe₁₄B相の結晶方位を核として微細再結合R₂Fe₁₄BH_x相の結晶方位を揃える

40 第一排気工程（図1に、結晶方位の転写を示した。Fe

50 第一排気工程（図1に、結晶方位の転写を示した。Fe

, B相の結晶方位と再結合したNd₂Fe₁₄B₂H_x相の結晶方位が同方向を向く。)とR₂Fe₁₄B₂H_xの水素を強制的に排気する第二排気工程からなる脱水素工程を有する水素処理方法をRFeB系合金に施すことで上記課題を解決できることを見出した。

【0030】その結果、再結合組織の結晶方位は母合金と同じ方向になり、高い異方化率が得られる。かつ、組織変態に伴ってRFeB原料の粗大な結晶粒が微細化かつ均一化するため、高い保磁力が得られる。

【0031】本発明の製造方法は、異方化のために特にCoの添加が必要ではなく、また未変態のR₂Fe₁₄B相を残存させる過度的現象を利用しないで工業生産に適した方法である。

【0032】本発明において初めてCoを添加せずにNdFeB系合金組成で原料と水素との反応の仕方が明らかにされた。

【0033】本発明の異方性希土類磁石粉末の製造方法により製造された異方性希土類磁石粉末は、優れた磁気特性を有しているため、特に異方性ボンド磁石に用いることが有効である。

【0034】

【発明の実施の形態】本発明の異方性希土類磁石粉末の製造方法は、低温水素化工程と、高温水素化工程と、脱水素化工程を有する。

【0035】RFeB系合金は、RとFeとBとを主成分とし、不可避の不純物元素を含む合金である。Rとしては、イットリウム(Y)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジム(Pr)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、ルテチウム(Lu)から選ばれる1種あるいは2種以上が利用できる。なかでもNdを用いるのが特に好ましい。

【0036】RFeB系合金は、0.01~1.0at%のガリウム(Ga)、0.01~0.6at%のニオブ(Nb)の1種または2種を含有することが好ましい。Gaを含有することで、異方性希土類磁石粉末の保磁力が向上する。ここで、Gaの含有量が0.01at%未満では保磁力の向上の効果が得られず、1.0at%を超えると逆に保磁力を減少させる。Nbを含有することで、順組織変態および逆組織変態の反応速度が容易にコントロールできるようになる。ここで、Nbの含有量が0.01at%未満では反応速度をコントロールするのが難しく、0.6at%を超えると保磁力を減少させる。

【0037】特にGa、Nbを上記含有量内で複合添加することで、単体で添加した場合に比べ保磁力及び異方化とも向上させることができ、その結果(BH)_{max}を増加させる。

【0038】RFeB系合金にAl, Si, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Ge, Zr, Mo, In, Sn, Hf, Ta, W, Pbのうち1種または2種以上を合計が0.001~5.0at%を添加することが好ましい。これらの原子を添加することで、得られた磁石の保磁力、角形比を改善することができる。また、添加量が0.001at%未満では磁気特性の改善の効果が現れず、5.0at%を超えると析出相などが析出し保磁力が低下する。

【0039】RFeB系合金にCoを0.001~20at%で添加することが好ましい。Coを添加することで、RFeB系合金のキュリー温度を上げることができ、温度特性が改善される。ここで、Coの添加量が0.001at%未満ではCo添加の効果が見られず、20at%を超えると残留磁束密度が低下し磁気特性が低下するようになる。

【0040】RFeB系合金は、RとFeとBとから構成される金属間化合物であるR₂Fe₁₄B相を主相とする合金である。

【0041】RFeB系合金は、11~15at%のRと、5.5~8.0at%のBと、不可避な不純物とを含み、残りがFeからなることが好ましい。Rが11at%未満ではαFe相が析出して磁気特性が低下し、15at%を超えるとR₂Fe₁₄B相が減少し磁気特性が低下する。また、Bが5.5at%未満では、軟磁性のR₂Fe₁₄B相が析出して磁気特性が低下し、8.0at%を超えるとR₂Fe₁₄B相が減少し磁気特性が低下する。

【0042】RFeB系合金の調製方法は、特に限定されないが、一般的な方法として、高純度の合金材料を用い、所定の組成となるようにそれぞれを用意し、これらを混合した後に、高周波溶解法や溶解炉等により溶解し、これを鋳造して合金のインゴットを作成し、この原料インゴットを原料合金として用いることができる。また、この原料インゴットを粉碎して粗粉末状とし、これを原料合金とすることもできる。さらに、原料インゴットに均質化処理を施して組成分布の偏りを減少させた合金を原料合金とすることができます。加えて、この均質化処理したインゴットを粉碎して粗粉末状とし、これを原料合金とすることもできる。

【0043】低温水素化工程は、異方性希土類磁石粉末の原料となるRFeB系合金を水素ガス雰囲気下で保持し、原料合金と水素を600°C以下の温度で反応させて水素化合物(R₂Fe₁₄B₂H_x)とする工程である。

【0044】この低温水素化工程により、RFeB系合金をR₂Fe₁₄B₂H_xとして水素を内蔵させることで、その後の高温水素化工程における順組織変態の反応速度を制御することができる。ここで、xは水素の量を表す。なお、xは水素圧力の増加に伴って増加する。さらに、xは、RFeB系合金と水素との反応時間が長くなるに

従って飽和値に達する。

【0045】低温水素化工程の具体的な方法としては、R Fe B系合金を0.3 atm以上の大気圧ガス雰囲気に1~3時間程度保持されることが好ましい。ここで、水素ガス雰囲気が0.3 atm未満では、R Fe B系合金の水素化合物化が十分に進行せず時間がかかる。R Fe B系合金の水素化合物化は、1.0 atm以下の水素ガス雰囲気で十分に進行するため、0.3~1.0 atmの水素ガス雰囲気に保持されることが好ましい。しかしながら、このことは1.0 atm以上の水素ガス雰囲気にR Fe B系合金を保持して水素化合物化を生じさせることを排除するものではない。ここで、水素ガス雰囲気とは、水素ガスのみの雰囲気だけでなく、水素ガスと不活性ガスとの混合ガス雰囲気であってもよい。このような混合ガス雰囲気の場合においては、上記水素ガス圧は、水素ガス分圧を示す。反応温度が600°C以上では、部分的に順組織変態が生じるようになり、組織が不均一となるため好ましくない。

【0046】なお、低温水素化工程では、水素化合物化される際、母合金のR_xFe_yB化合物が有している結晶方位（例えばC軸方向）はR_xFe_yBH_z化合物にそのまま保存される。

【0047】高温水素化工程は、得られた水素化合物を600°C以上の組織変態温度に加熱し、水素化合物に順組織変態を生じさせ三相分解組織を生じさせると共に、異方化を付与させる工程である。

【0048】高温水素化工程は、水素を内蔵した水素化合物を出発原料にするため、三相分解に伴って消費される内蔵水素を外部の水素で補うだけで良く、高温水素処理時の水素圧力を抑えることができ、そのため順組織変態反応を穏やかに行うことができる。その結果、順変態組織の反応速度が制御可能となり水素化合物の結晶方位（例えばC軸方向）を三相分解組織のFe_xB相の結晶方位（例えばC軸方向）に保存させることができ、かつ均一な三相分解組織を有する順組織変態が生じる。ここで、順組織変態とは、水素化合物であるR_xFe_yBH_z系合金が水素と反応して、その組織がRH_z相、αFe相、Fe_xB相の3相に分解されることを言う。

【0049】高温水素化工程は、予め組織変態温度に加熱された反応装置中に水素化合物を投入することにより実施することも可能である。また、高温水素化工程の水素ガス圧は0.2~0.6 atmの範囲内であり、組織変態温度は760~860°Cであることが好ましい。水素ガス圧を0.2~0.6 atmとすることで、水素化合物と水素ガスとの反応を穏やかに進行させることができる。水素ガス圧が0.2 atm未満では水素ガス圧が低すぎて反応速度が極端に遅くなり未変態組織が残存して保磁力の大幅な低下を招く。一方、水素ガス圧が0.6 atmを超えると、水素化合物と水素ガスとの反応が急速に進行し、結晶方位のC軸保存が乱れ、異方化率の

大幅な低下を招く。また、組織変態温度が760°C未満では、順組織変態は生じるが三相分解の組織が不均一になり保磁力の低下を招く。さらに、860°Cを超える温度では、結晶粒の成長が生じ保磁力の低下を招く。

【0050】順組織変態反応は、発熱反応であるため順組織変態の進行に伴って材料の温度が加速度的に高くなる。さらに、水素化合物が水素吸収することによって水素ガス圧が大きく変動し、化合物の周囲の水素ガス圧力が大きく低下する。そのため順変態組織の反応速度を制御可能にするためには、特開平9-251912号で開示されている炉等の反応炉を用いて、厳密な温度管理および水素ガス圧力管理がなされることが望ましい。

【0051】順変態組織の反応速度は、組織変態温度及び水素ガス圧に相互に依存している。そのため、高い異方化率を得るために、順組織変態の相対反応速度が0.05~0.80となるように水素ガス圧及び温度を組み合わせることが好ましい。一般に合金と水素との反応速度Vは

【0052】

20 【数1】 $V = V_0 \cdot ((P_{H_2}/P_0)^{1/2} - 1) \cdot \exp(-E_a/RT)$

で表される。なお、V₀：頻度因子、P_{H₂}：水素ガス圧力(Pa)、P₀：解離圧力、E_a：活性化エネルギー(J/mole K)、T：温度(K)である。

【0053】この反応速度と組織の変態速度とは比例していると考えられるので、組織の変態速度をこの反応速度で評価することができる。

【0054】すなわち、組織の順変態反応の反応速度Vは、反応温度が830°C、水素ガス圧力が0.1 MPa(1 atm)の時の反応速度V_bをV_b=1とする基準反応速度とし、この基準反応速度に基づく相対反応速度V_rで定義する。従って、相対反応速度V_rは次の式のようになる。

【0055】

30 【数2】 $V_r = (1/0.576) \cdot ((P_{H_2})^{1/2} - 0.39)/0.61 \cdot \exp(-E_a/RT) \times 10^{-3}$

ここで、相対反応速度が0.05より小さい場合には未変態組織が残存して保磁力が大幅に低下する。一方0.80より大きい場合には、結晶方位が崩わず異方化率が大幅に低下する。

【0056】脱水素化工程は、0.1~0.001 atmの水素雰囲気下でFe_xB相の結晶方位を保ったままR_xFe_yBH_zを得るための反応速度を制御した第一排気工程と、その後10⁻² torr以下になるまで合金から強制的に水素を除去してR_xFe_yBを得るための第二排気工程とからなる。

【0057】第一排気工程は、三相分解組織を0.1~0.001 atmの水素雰囲気下で保持することで、逆組織変態反応を穏やかに進行させる。この時、結晶方位

の揃ったFe, BのC軸結晶方位が、再結合R_xFe_{1-x}B_yのC軸結晶方位に転写される。続いて第二排気工程において、水素化物中の残留している水素を除去しRF_xFeB合金を回復する。このようにして希土類磁石粉末の異方性の低下を防止するとともに、結晶粒の微細化を行う。

【0058】脱水素化工程において、第一排気行程は、保持される水素雰囲気が0.1atm以上では三相分解組織のRH₂相からの水素がなかなか分離せず、0.01atm未満では三相分解組織のRH₂相からの水素の離脱が急速に生じるようになることから反応速度が速くなり、脱水素後の希土類磁石粉末の異方化率が低下する。ここで、三相分解組織が制御された水素雰囲気に保持される保持時間は、10～120分であることが好ましい。保持時間が短いと部分的に三相分解組織が残っておりその組織の結晶方位の転写が完全ではなく、得られた磁石粉末の異方化率が低下する。また、保持時間が長くなると方位の転写は十分に行われるが、逆に結晶粒の異常粒成長が部分的に生じ保磁力の低下を招く。

【0059】また、その後の第二排気工程において、水素を除去していった算圧気の水素ガス圧が10⁻¹torrより大きいときは、水素化合物中に水素が残留するため、水素除去後の希土類磁石粉末の保磁力が低下する。

【0060】逆組織変態反応は、吸熱反応であるため逆組織変態の進行に伴って材料の温度が急激に低下する。さらに、第一排気工程によって低水素圧力にコントロールする必要がある。そのため逆組織変態の反応速度を制御可能にするためには、特開平9-251912号で開示されている炉を用いて厳密な温度管理および水素ガス圧力管理を必要とする。

【0061】逆組織変態の反応速度は、組織変態温度及び水素ガス圧に相互に依存している。そのため、高い異方化率を得るために、逆組織変態の相対反応速度が0.1～0.95となるように水素ガス圧及び温度を組み合わせることが好ましい。逆組織変態反応の反応速度は、順組織変態反応の反応速度と同様に定義することが出来る。すなわち

【0062】

【数3】 $V = V_0 \cdot (1 - (P_{H_2} / P_0)^{1/2}) \cdot \exp(-E_a / RT) \times 10^{-9}$

$$(-E_a / RT)$$

ここで、水素圧力は逆変態反応の駆動力になる。ただし、組織の逆変態反応の反応速度は、反応温度が830°C、水素ガス圧が0.0001atm(10⁻¹torr)の時の反応速度V_bをV_b=1とする基準反応速度とした。したがって

【0063】

$$【数4】 V_r = (1 / 0.576) \cdot (0.39 - (P_{H_2})^{1/2} / 0.38) \cdot \exp(-E_a / RT) \times 10^{-9}$$

相対反応速度が0.1より小さい場合には、反応速度が遅く水素がなかなか抜けない。一方相対反応速度が0.95より大きい場合は、反応速度が速く結晶方位が揃わず異方化率が大幅に低下する。

【0064】本発明の製造方法により製造された異方性希土類磁石粉末は、異方性ボンド磁石に用いることができるし、また、焼結、あるいはホットプレス等により異方性バルク磁石に用いることができる。

【0065】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を説明する。

【0066】実施例として、Rの主成分としてNdを用いたNdFeB系合金よりなる異方性希土類磁石粉末を作製した。

【0067】(第一実施例)

(異方性希土類磁石粉末の製造) 異方性希土類磁石粉末は、磁石粉末を形成する原料合金を調整し、高温水素処理工程の出発原料となる水素化合物を形成させた後に、この水素化合物に順組織変態および逆組織変態を生じさせることで製造される。

【0068】詳しくは、まず、表1に示されている合金元素を所定量に秤量して、高周波溶解法を用いて表1の組成を有する合金インゴットを100kg～300kg／バッチで溶製した。その後、合金インゴットはアルゴンガス雰囲気下で1140～1150°Cで40時間保持する熱処理を施して、合金インゴット組織の均質化処理を行った。なお、表1では、各元素の含有量を原子百分率で示しており、合金全体を100at%とし、Feはその残りであることを示している。

【0069】

【表1】

	(at%)																							
組成	Nd	Pr	Dy	F _e	Ga	Nb	B	Al	Si	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Ge	Zr	Mo	In	Hf	Ta	W	Pb
r _a	12.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
b	12.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
c	12.5	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
d	12.2	0.1	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
e	13.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
f	12.7	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
g	15.0	0.2	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
h	12.4	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
i	12.1	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
j	12.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
k	12.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
l	12.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
m	13.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
n	12.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
o	12.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
p	13.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
q	12.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
r	12.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
s	12.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
t	12.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
u	12.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
v	12.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
w	12.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
x	12.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
y	13.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
z	12.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
a _a	12.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
b _b	12.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
c _c	12.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
d _d	12.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
e _e	12.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

[0070] 均質化処理された合金インゴットはショーラッシャにより平均粒径が10mm以下の粗粉碎物に粉碎した。

[0071] その後、粗粉碎物は、図2の反応速度を制御可能にする水素処理炉の挿入室に投入された。なお、粗粉碎物が投入された挿入室は密閉され、その内部の水素ガス雰囲気を変化させることができるように形成されている。すなわち、水素ガス雰囲気を変化させる手段として、挿入室内に水素ガスを供給する水素ガス供給部と、挿入室の排気を行う排気部とが設けられている。ここで、高温水素化工程の原料となる水素化合物は作製さ

れられる。

[0072] 挿入室の粗粉碎物(約10kg)は、表2の低温水素処理条件に示された水素ガス雰囲気下、室温で0.5~3時間保持した。粗粉碎物を水素ガス雰囲気中に保持することで、雰囲気の水素ガスと粗粉碎物とが反応し、水素化合物を形成する。具体的には、処理時間は3時間とした。ここで、水素化合物の形成は、水素吸収の有無を確認することによって行われた。なお、表2に示された試料N_oは、試料1が組成a、試料2が組成bのように、組成a~iが試料1~9と対応している。

【0073】つづいて、水素化合物は、大気に触れることなく挿入室から反応室に移される。この反応室は、挿入室と接続されて形成されている。さらに、反応室内の水素ガス雰囲気および温度を調節することができるようにならかに形成されている。すなわち、水素ガス雰囲気を変化させる手段として、挿入室内に水素ガスを供給する水素ガス供給部と、挿入室の排気を行う排気部（第一排気系と第二排気系）とが設けられている。また、反応室内の温度を調節する手段として、反応室を加熱する加熱ヒーターと、反応室内に熱補償機能を発揮する熱バランス機能がもうけられている。熱バランス機能は、例えば、発熱反応である順組織変態反応により生じる反応熱を、それとは逆反応、すなわち吸熱反応を起こすことによって、材料温度を一定に制御し、反応速度が制御できるようにもうけられている。吸熱反応の時にはその逆を行うようになっている。

【0074】反応室内は表2の高温水素処理条件にセットされており、水素化合物は反応室内の水素ガスを吸収して順組織変態（ α Fe, NdH₂, Fe₂Bの三相分解組織）が進行すると同時に元の原料合金であるNd, F

e₁, Bの結晶方位をFe₂Bに転写させることができるのである。ここで、この順組織変態の相対反応速度を表2にあわせて示した。順組織変態後は各温度で3時間以上保持した。

【0075】その後、脱水素工程は、第一排気系を用いて逆組織変態を生じさせると同時にFe₂B相の結晶方位を再結合組織Nd, Fe₁, BH_xの結晶方位に転写させ、その後Nd, Fe₁, BH_x内の残存する水素ガスを除去するために強制排気系を用いて水素を取り除いた。具体的には、第一排気工程は、流量調整バルブまたはマスプローメーターを用いて、水素ガス圧が0.05~0.01 atmの間で40分間制御した。第一排気工程の方法は上記の方法に限らず、例えば低圧力用のセンサと通常のバルブを用いて制御しても可能である。制御圧力は、表2にあわせて示した。第一排気工程終了後、反応室の最終真空度が10⁻⁴ torr以下になるまで、図1の第二排気工程を用いて排気した。

【0076】

【表2】

試料 No.	合金 組成 (atm)	低温水素処理 条件 (水素圧) (C/atm)	高温水素処理条件 (ヒット条件) (C/atm)	相対反応 速度	制御圧力 (atm)	磁石粉末の磁気特性				(BH) max (MGOe)	B_r (kG)
						(BH) max (MGOe)	B_r (kG)	H_c (kOe)	異方性*		
1	a 1.0	825/0.2	0.09 0.05	35	13.0	6.5	0.81	17	9.1		
2	b 1.0	825/0.35	0.30 0.05	45	13.9	13.5	0.87	22.5	10.3		
3	c 0.5	825/0.35	0.30 0.05	43	13.7	12.0	0.85	21.0	10.1		
4	d 2	825/0.35	0.30 0.05	45	14	13.2	0.87	23	10.3		
5	e 0.7	820/0.30	0.22 0.05	41	13.5	13.8	0.84	21.0	9.9		
6	f 0.3	830/0.30	0.28 0.05	44	13.7	13.0	0.85	22.4	10.1		
7	g 1.0	820/0.35	0.27 0.05	39	13.0	14.2	0.81	19.9	9.8		
8	h 1.5	825/0.35	0.30 0.05	43	13.5	13.7	0.84	21.9	9.9		
9	i 0.9	825/0.30	0.24 0.05	42	13.4	13.2	0.83	21.4	9.8		
50	b	825/0.35	0.30 0.05	38	13.2	11.7	0.82	17	9.7		
51	b 0.1	825/0.35	0.30 0.05	37	13.9	12.6	0.83	18	9.8		
52	b 真空 (10 ⁻¹ torr以下)	825/0.35	0.30 0.05	30	12.4	11.6	0.77	16.4	9.0		
53	b 1.0	825/0.9	0.83 0.05	28.0	11.8	13.4	0.74	15.0	8.8		
54	b 0.6	825/1.0	0.81 0.05	14	8.2	14.1	0.61	7.1	6.0		
55	b 0.3	825/1.5	1.24 0.05	12.1	7.8	14.3	0.49	6.2	6.5		

【0077】第二排気工程処理後、再結合NdFeB系合金を冷却室に移動させ、室温までAr雰囲気または真空雰囲気で冷却した。冷却後、異方性希土類磁石粉末が得られる。

【0078】さらに、得られた異方性希土類磁石粉末には、磁石粉末の3wt%のエポキシ樹脂を混合し、温間磁場中プレスにより型成形を施すことで異方性ボンド磁石を製造した。なお、温間磁場中プレスにおける磁場は、20kOeであった。

【0079】(比較例)また、比較例として、表1に示される組成bの合金よりなる磁石粉末試料50～55を作製した。ここで、試料50～55の作製は、表2に示された条件以外は、試料2と同様にして行われた。ま

た、試料50～55の磁石粉末を用いた異方性ボンド磁石も、あわせて作製した。この異方性ボンド磁石の作製40も試料2の異方性ボンド磁石と同様の方法により行われた。

【0080】ここで、試料50は低温水素処理を行わなかった磁石粉末であり、試料51は低温水素処理の水素ガス圧が高温水素処理のそれより低い磁石粉末であり、試料52は低温水素処理の水素ガス雰囲気を10⁻¹torr以下とした磁石粉末であり、試料53～55は高温水素処理の水素ガス圧が大きい磁石粉末でかつ相対反応速度が大きくなっていた。

【0081】(評価)実施例の評価は、希土類磁石粉末50およびこの磁石粉末を用いた異方性ボンド磁石の磁気特

性を測定することで行われた。

【0082】すなわち、異方性希土類磁石粉末の(B_H)_{max}、 B_r 、 iHc ならびに異方化率、および異方性ボンド磁石の(B_H)_{max}ならびに B_r をVSM、あるいはBHトーレーサを用いて測定し、評価を行った。磁石粉末の測定粒度は、 $212\mu m$ 以下で行った。測定された磁石粉末および異方性ボンド磁石の磁気特性を表2に合わせて示した。

【0083】表2より、試料NO. 1~9の磁石粉末は、その異方化率が0.8以上と高いとともに B_r の値がいずれも $13.0 kG$ 以上と高く、その結果として(B_H)_{max}が高くなっている。また、試料NO. 1~9の磁石粉末を用いた異方性ボンド磁石においても、(B_H)_{max}および B_r がともに高くなっている。

【0084】一方、比較例の試料50および51の磁石粉末は、異方化率がそれぞれ0.82、0.83と高い異方性を有しているがその組織が不均一であるため保磁力が低下している。また、試料52、53の磁石粉末は、異方化率がそれぞれ0.77、0.74と低下している。さらに、試料54、55の磁石粉末は、等方性の磁石粉末となっている。

【0085】つづいて、試料2の磁石粉末、試料7の磁石粉末、試料53および54の磁石粉末を $10kOe$ の磁場中で配向させた後に、X線回折を行った。X線回折の測定結果を図3に示した。X線回折を行った4種類の磁石粉末試料は、試料2、7、53、54の順に異方性が小さくなっている。図3より、磁石粉末の異方化率が大きくなるにしたがって、 $2\theta = 44.4$ 度の(006)面の強度と、 $2\theta = 42.3$ 度の(410)面の強度との比が大きくなっている。このことは、次のように

10

解釈できる。 Nd, Fe_1, B は、正方晶構造であり、c軸が磁化容易軸である。このため、異方性磁石粉末のすべての結晶粒の方位が一方向にそろっている場合は、高い異方化率が得られる。この状態をX線回折で分析すると、c軸に垂直な面である(006)面のピークが高くなり、c軸に平行な面(410)面のピークが低下する。この結果、異方化率が高いほど(006)面と(410)面の強度比が大きくなる。逆に、異方化率が低い場合、ランダムな方向になっているため(006)面は低下し、逆に(410)面が大きくなり(006)面と(410)面の強度比は小さくなる。強度比が大きいものほど、異方化が進行していることがわかる。また、図4に、強度比と異方化率の関係を示した。図4より、本発明の製造方法に従えば、異方化率が従来技術の領域(不十分な異方性領域)よりも高い異方化率が得られることがわかる。

10

【0086】(第二実施例)表1に示される組成bの合金を原料合金として用い、異方性希土類磁石粉末を作製した。第二実施例の異方性希土類磁石粉末の製造は、逆組織変態反応の反応条件を変更した以外は、第一実施例の試料2の製造方法と同様に行われた。逆組織変態反応の反応条件は、表3に示される制御圧力、制御時間および最終真空度となる脱水素化処理条件で行われた。ここで、この逆組織変態の相対反応速度を表3にあわせて示した。表3に示される第一排気行程圧力調整の○×は、第一排気工程の有無を示している。また、製造された異方性希土類磁石粉末を用いて、第一実施例と同様に異方性ボンド磁石を作製した。

20

【0087】

【表3】

30

試験 No.	合金 組成	第一排気 工程圧力 相対反応 速度	制御圧力 (atm)	解説 時間 (分)	最終真空度 (torr)	磁石粉末の磁気特性			ボンド磁石の磁気特性			
						(BH) max (MGoe)	B _r (kG)	1H ₀ (kOe)				
1.0	b	0	0.39	0.05	30	4×10 ⁻⁴	4.5	13.7	13.2	0.85	22.5	10.1
1.1	b	0	0.86	0.001	40	3×10 ⁻⁴	4.4	13.5	13.2	0.84	22.1	9.9
1.2	b	0	0.80	0.003	60	6×10 ⁻⁴	4.4	13.6	12.9	0.87	22.0	9.9
1.3	b	0	0.39	0.05	45	1×10 ⁻⁴	4.0	13.1	13.7	0.81	20.8	9.6
1.4	b	0	0.70	0.01	35	5×10 ⁻⁴	4.1	13.2	13.7	0.82	21.3	9.7
1.5	b	0	0.29	0.07	60	7×10 ⁻⁴	4.1	13.3	14.0	0.83	21.1	9.8
1.6	b	0	0.21	0.09	50	2×10 ⁻⁴	4.2	13.5	12.7	0.84	22.1	9.9
5.6	b	x	—	—	—	4×10 ⁻⁴	3.0	12.2	13.5	0.76	16.0	9.0
5.7	b	0	0.03	0.14	45	6×10 ⁻⁴	3.4	12.7	12.4	0.79	18.2	9.2
5.8	b	0	0.86	0.001	140	4×10 ⁻⁴	3.6	13.2	9.4	0.82	18.9	9.5
5.9	b	0	1.17	0.005	45	2×10 ⁻⁴	3.3	12.5	13.5	0.78	17.8	9.2

【0088】(比較例)また、比較例として、試料9～15と同様に、表1の組成bの合金よりなる磁石粉末試料5.6～5.9を作製した。ここで、試料5.6～5.9の作製は、表3に示された条件以外は、第二実施例と同様にして行われた。また、試料5.6～5.9の磁石粉末を用いた異方性ボンド磁石もあわせて作製した。この異方性ボンド磁石の作製も第二実施例において作製した異方性ボンド磁石と同様の方法により行われた。ここで、試料5.6は脱水素時の第一排気工程を行わなかった磁石粉末であり、試料5.7は第一排気工程の制御圧力が高圧であった磁石粉末であり、試料5.8は制御圧力の制御時間を長時間として製造された磁石粉末であり、試料5.9は制御圧力が低圧であった磁石粉末である。

【0089】(評価)第二実施例の評価として、第一実施例の場合と同様に磁石粉末およびこの磁石粉末を用い

て作製された異方性ボンド磁石の磁気特性を測定した。測定結果を表3にあわせて示した。

【0090】表3より、試料1.0～1.6の磁石粉末は、異方化率が0.80以上と高いとともにB_rの値がいずれも13.0kG以上と高く、その結果として(BH)_{max}が高くなっている。また、試料1.0～1.6の磁石粉末を用いた異方性ボンド磁石においても、(BH)_{max}およびB_rがともに高くなっている。

【0091】一方、比較例の試料5.6は第一排気工程を行わなかった場合で保磁力は得られるが、異方化率は大きく低下する。一方5.7および5.9の磁石粉末は第一排気工程の逆組織変態の相対反応速度が最適範囲外の場合でこの場合も異方化率が低下することがわかる。試料5.8の磁石粉末は逆組織変態の相対反応速度は3.16と最適範囲内であるが、第一排気工程時間を通常の場合よ

り長く行ったため、0.82と高い異方化率が得られるが、粒成長のため保磁力の急激な低下がおこる。

【0092】(第三実施例) 次に、表1に示されている合金組成:j~eeの合金を原料合金として用い、異方性希土類磁石粉末を作製した。第三実施例の異方性希土類磁石粉末の製造方法は、まず、表1に示された合金元素の所定量を秤量して、高周波溶解炉を用いて表1の組成を有する合金インゴットを10kg溶製した。その後、第一実施例と同様に合金インゴット組織の均質化処理を行った。均質化処理された合金インゴットをショーメ¹⁰

*クラッシャにより平均粒径が10mm以下の粗粉碎物に粉碎し、第一実施例と同様に低温水素化工程、高温水素化工程、および脱水素化工程を行った。また、製造された異方性希土類磁石粉末を用いて、第一実施例と同様にボンド磁石を作製した。本実施例において得られた異方性希土類磁石粉末およびボンド磁石の磁気特性を測定し、測定結果を表4に示した。

【0093】

【表4】

試料 No.	合 金 組 成	低 温 水 素 処 理 条 件 (水素圧) (atm)	高 温 水 素 処 理 条 件 (セ ッ ト 条 件) (°C/atm)	相 対 反 応 速 度	逆 変 態 相 対 反 応 速 度	磁石粉末の磁気特性					ボンド磁石の磁気特性	
						(BH) _{max} (MOe)	B _r (kOe)	iH _c (kOe)	異 方 化 率	角 形 比	(BH) _{max} (MOe)	B _r (kOe)
17	j	0.5	820/0.5	0.43	0.36	43.0	13.7	12.0	0.85	0.5	21.5	10.1
18	k	0.6	820/0.5	0.43	0.41	41.8	13.5	9.2	0.84	0.48	20.8	10.0
19	l	0.5	815/0.4	0.30	0.32	42.3	13.6	8.4	0.85	0.48	21.1	10.0
20	m	0.6	800/0.4	0.22	0.42	41.5	13.4	8.6	0.84	0.48	20.2	9.8
21	n	0.7	810/0.6	0.43	0.51	42.0	13.6	8.0	0.85	0.49	20.4	10.0
22	o	1.0	825/0.6	0.57	0.69	38.9	13.2	11.9	0.82	0.46	19.2	9.7
23	p	0.8	820/0.5	0.43	0.63	37.8	13.0	10.8	0.81	0.42	18.9	9.6
24	q	0.6	820/0.4	0.33	0.47	36.4	13.1	6.4	0.81	0.41	18.0	9.7
25	r	0.5	820/0.3	0.22	0.36	37.0	13.2	7.0	0.82	0.41	18.6	9.7
26	s	0.5	820/0.3	0.22	0.36	36.8	13.2	6.8	0.82	0.42	18.4	9.8
27	t	0.8	820/0.5	0.43	0.47	38.5	13.0	11.8	0.81	0.43	19.1	9.6
28	u	0.5	820/0.3	0.22	0.47	35.7	12.8	6.8	0.80	0.42	17.8	9.5
29	v	0.8	820/0.5	0.43	0.47	38.9	13.1	9.0	0.82	0.43	18.3	9.7
30	w	0.6	820/0.4	0.33	0.36	38.0	13.2	8.5	0.82	0.42	19.1	9.7
31	x	0.5	820/0.3	0.22	0.47	37.9	13.2	7.2	0.82	0.43	18.5	9.6
32	y	0.4	820/0.2	0.08	0.47	35.8	13.0	6.2	0.81	0.42	17.3	9.5
33	z	0.7	800/0.6	0.35	0.31	40.5	13.5	11.9	0.84	0.45	20.0	10.0
34	aa	0.5	820/0.4	0.33	0.47	35.7	12.8	6.7	0.80	0.40	17.5	9.4
35	bb	0.8	820/0.4	0.33	0.36	35.5	12.8	6.5	0.80	0.40	17.5	9.4
36	cc	1.0	820/0.4	0.33	0.47	36.4	13.0	6.5	0.81	0.42	18.3	9.6
37	dd	0.5	820/0.4	0.33	0.47	41.3	13.5	13.0	0.84	0.46	20.7	10.1
38	ee	0.5	820/0.4	0.33	0.47	41.0	13.5	12.5	0.84	0.46	20.4	10.0

【0094】表4より、RFeB系合金にAl, Si, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ge, Zr, Mo, In, Sn, Hf, Ta, W, Pbのうち1種または2種以上を添加することで、保磁力、角形比(H_k/iH_c)が改善されることがわかる。ここで、H_kは、磁化が10%減磁するときの磁場を示す。

【0095】

【発明の効果】本発明の異方性希土類磁石粉末の製造方法は、高い異方化率および保磁力を有する異方性希土類磁石粉末を提供する。この製造方法は、原料合金を水素化合物として水素をあらかじめ内蔵させておく低温水素化工程を有する。この水素化合物を高温水素処理工程の

出発原料とし、高温水素処理工程の順組織変態の反応速度を穏やかに進行させることによって三相分解と同時に母合金のR, Fe₁, Bの結晶方位をFe₁, Bの結晶方位に転写させることができる。さらに、脱水素化工程は第一排気工程と第二排気工程からなり、第一排気は逆組織変態の反応速度を穏やかに進行させることによってFe₁, Bの結晶方位を再結晶R, Fe₁, BH_xの結晶方位に転写させることができる。さらに、第二排気工程によって再結合R, Fe₁, BH_xから残存水素を除去する。その結果、再結晶粒を微細化・均一化することが可能になり高い異方化率、及び保磁力が得られる。

【図面の簡単な説明】

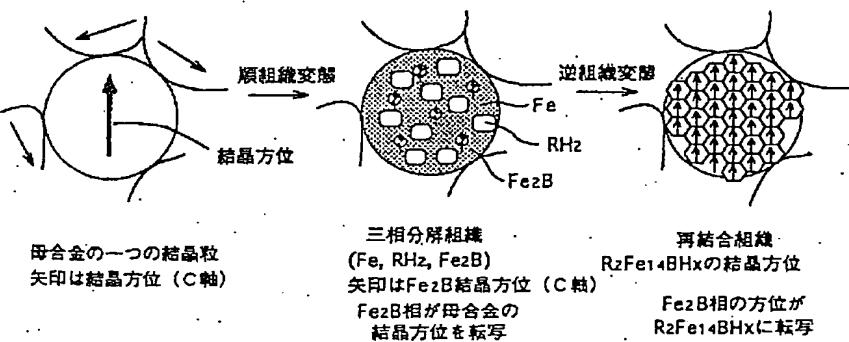
【図1】 水素吸収反応時の結晶方位の転写の様子を示した図である。

【図2】 反応速度を制御できる水素処理炉を模式的に示した図である。

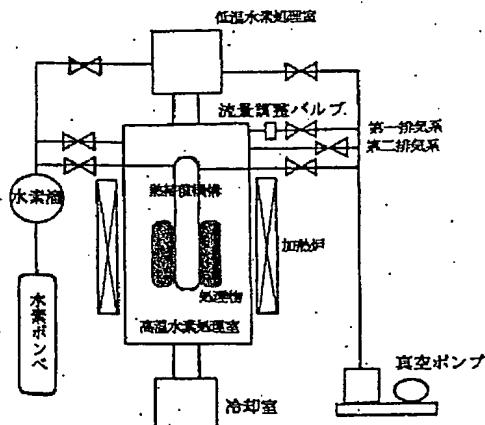
* 【図3】 さまざまな磁石粉末のX線回折を示した図である。

* 【図4】 磁石粉末のBrと(006)および(410)面の強度の比との関係を示した図である。

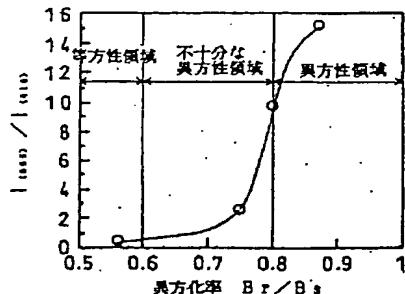
【図1】



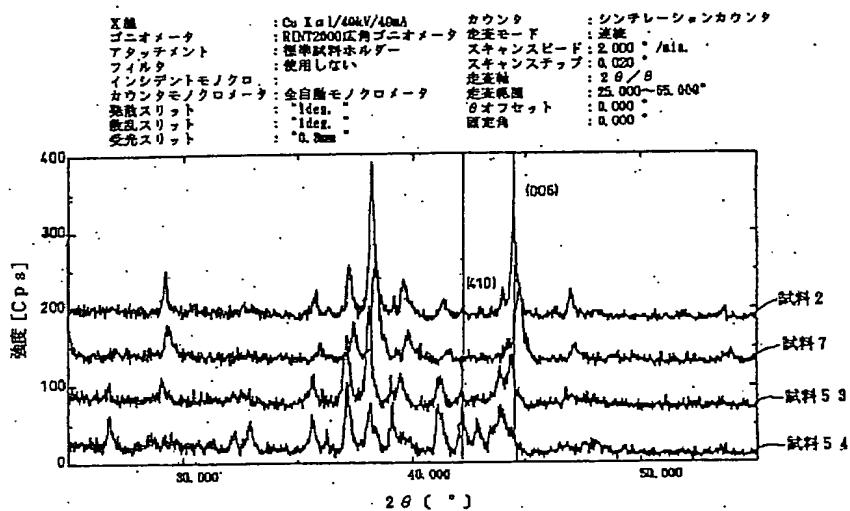
【図2】



【図4】



[図3]



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.